

СТУПИНА Татьяна Викторовна

**СТИРИЛБЕНЗАЗИНЫ И ИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ:
СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2013

Работа выполнена на кафедре органической химии Химико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, академик
Чарушин Валерий Николаевич

Официальные оппоненты: **Мамедов Вахид Абдулла оглы**
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, г. Казань, заведующий лабораторией химии гетероциклических соединений

Ким Дмитрий Гымнанович
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, заведующий кафедрой органической химии

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Защита состоится «20» мая 2013 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.285.08 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, третий учебный корпус, аудитория Х-420.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «____» _____ 2013 г

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, с.н.с

Т.А. Пospelова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Гетероциклические аналоги стильбенов лежат в основе перспективного класса флуоресцентных материалов с выраженными фотофизическими свойствами. Азотсодержащие π -дефицитные гетероциклы, такие как пиридин, пиримидин, хинолин, хиноксалин и другие, уже зарекомендовали себя как фрагменты электронотранспортных слоев в электролюминесцентных материалах. Введение стирильного фрагмента в структуру таких соединений придает им ряд свойств, улучшающих важные для практического применения характеристики, такие как растворимость в органических растворителях, смещение длинноволновой полосы испускания и др. Фторсодержащие производные стильбенов мало изучены в качестве люминесцентных материалов. Выбор фторсодержащих производных обусловлен специфическим влиянием атома фтора, благодаря которому фторорганические полупроводники обладают высокой электронной мобильностью, повышенной устойчивостью на воздухе, низкой температурой сублимации и уширенной энергетической щелью. Кроме того, имеющиеся данные показывают, что наличие атомов фтора в бензольном ядре оказывает влияние как на положение полосы испускания, так и на интенсивность флуоресценции, повышает растворимость стирилпроизводных в органических растворителях и позволяет проводить их дальнейшую модификацию. Варьируя структуру бензазина, характер заместителей в гетероциклическом и арильном фрагментах, условия синтеза, можно получать сопряженные системы с различной спектральной областью поглощения исходной и фотоиндуцированной форм, различным диапазоном испускания, интенсивностью свечения, повышенной термо- и химической устойчивостью.

Данная работа* выполнена в рамках Госконтрактов Минобрнауки РФ № 14.740.11.1020 от 23.05.2011 и 14.A18.21.0817 от 31.08.2012, получила финансовую поддержку Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00718).

Целью работы является разработка методов синтеза широкого ряда 2-стирилпроизводных бензазинов, нахождение путей их модификации, позволяющих осуществить комплексообразование, а также определение фотофизических свойств и возможных практических применений.

В задачи исследования вошли два основных блока:

- синтез 2-стирилпроизводных бензазинов (стирилхинолинов, стирилхиноксалинов, стирилхиназолинов), в том числе фторсодержащих, изучение их фотофизических свойств.

- синтез лигандов бензазинового ряда, получение координационных соединений Zn (II) на их основе, изучение фотофизических свойств лигандов и комплексов.

Новизна и научное значение. Впервые синтезированы фторсодержащие стирилпроизводные хинолина, хиназолина и хиноксалина и изучены их фотофизические свойства. Предложен синтетический подход к построению хиназолинонов, основанный на реакции 2-метил-3,1-бензоксазин-4-онов с бензилиденфенил(нафтил)-аминами. Для полученных стирилбензазинов установлено общее свойство существовать в форме *транс* изомера в кристаллическом состоянии. Найдены оптимальные условия синтеза (2-фенилхиназолин-4-ил)гидразонов 2-гидроксibenзальдегидов и 2-(6,7-дифтор-бензазин-2-илметил)аминофенолов, продемонстрирована их способность к комплексообразованию на примере синтеза хелатных соединений Zn (II).

* Автор благодарит д.х.н., доцента Э.В. Носову и д.х.н., профессора Липуну Г.Н. за постоянное внимание, консультации, ценные советы и помощь при выполнении данной работы.

Разработан удобный метод построения 2-метил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолина из 2-амино-5,6-дифторфенола, что открывает перспективы синтеза на его основе новых пуш-пульных систем. Выявлена взаимосвязь строения и фотофизических характеристик для полученных соединений.

Практическое значение. Разработаны эффективные методы синтеза стирилбензазинов, в том числе фторсодержащих производных, позволяющие создавать новые органические синтоны. Выявлен новый тип бензазиновых лигандов (2-фенилхиназолин-4-ил)гидразонов 2-гидроксibenзальдегидов, созданы координационные соединения цинка на его основе. Показаны перспективы применения хиназолиновых лигандов и их металлокомплексов в качестве материалов активных слоев светоизлучающих устройств, а также эффективных хемосенсоров на нитроароматические соединения.

Апробация работы.

Результаты работы представлены с опубликованием тезисов и обсуждены в рамках Молодежной научной школы-конференции по органической химии (Суздаль, 2009, Екатеринбург, 2011); Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2010, 2012); Международной конференции «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» (Санкт-Петербург, 2010); Всероссийской молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма» (Омск, 2010, 2012); Международного симпозиума «Advanced science in organic chemistry» (Ялта, 2010); Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011, 2012); Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международного конгресса по органической химии (Казань, 2011), Всероссийской конференции «Органический синтез и технологии» (Екатеринбург, 2012).

Публикации. Основной материал диссертационной работы опубликован в 7 статьях, а также представлен на 13 международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, трех глав, описывающих исследование автора, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 141 странице, содержит 26 таблиц и 21 рисунок. Список цитируемой литературы состоит из 162 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Стирилпроизводные азинов и бензазинов: синтез и люминесцентные свойства (литературный обзор)

Литературный обзор включает данные по методам синтеза стирилазинов и стирилбензазинов и посвящен обсуждению их фотофизических и фотохимических свойств. Показано, что стирилбензазины и комплексы на их основе перспективны для применения в качестве компонентов электролюминесцентных материалов.

2. Синтез и фотофизические свойства стирилбензазинов

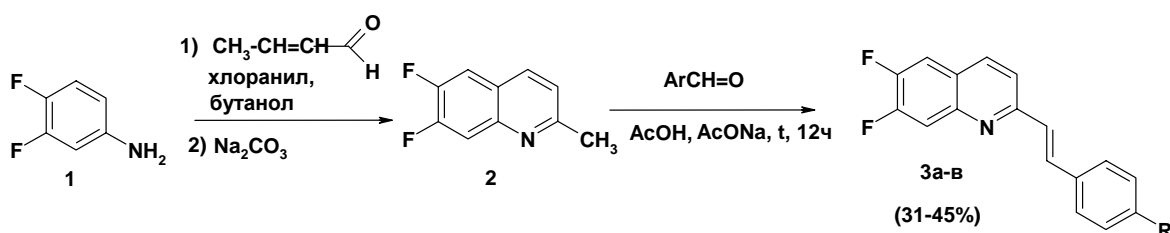
В качестве объектов исследования в работе выбраны фторсодержащие стирилпроизводные π -дефицитных гетероциклов, таких как хинолин и хиноксалин, поскольку их нефторированные аналоги продемонстрировали значительную люминесценцию, а введение атомов фтора существенно улучшает их свойства, в частности позво-

ляет повысить растворимость в органических растворителях, что немаловажно для изготовления электронных устройств. Для других азааналогов стирилхинолинов – стирилхиназолинов – известные синтетические подходы ограничены, и лишь для нефторированного 3*H*-2-стирилхиназолин-4-она имеются данные о фотофизических свойствах. В настоящей работе изучено влияние атомов фтора в бензольном кольце, заместителей в стирильном фрагменте, а также в положении 3 на фотофизические свойства 2-стирилхиназолин-4-онов.

2.1. Фторсодержащие производные стирилхинолина

Конденсацией 6,7-дифторхинальдина **2** с ароматическими альдегидами при нагревании в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия получены новые *транс*-2-(арилвинил)-6,7-дифторхинолины **3а-в** (схема 1).

Схема 1

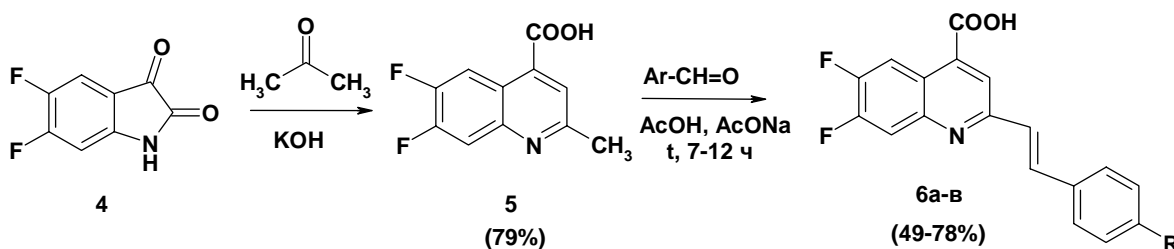


3: R = H (**a**), NO₂ (**б**), OMe (**в**).

В спектрах ЯМР ¹H фторсодержащих стирилхинолинов **3а-в** отчетливо проявляются два характерных дублета фрагмента CH=CH в области 7.22-7.63 и 7.73-7.90 м.д. с КССВ 16.2-16.6 Гц, что свидетельствует о его *транс*-конфигурации, наряду с сигналами протонов дифторхинолинового фрагмента и арильного остатка.

Для получения аналогов 6,7-дифтор-2-стирилхинолинонов **3а-в**, содержащих акцепторную группировку в пиридиновом кольце, осуществлен синтез 6,7-дифтор-2-стирилхинолин-4-карбоновых кислот **6а-в** (схема 2).

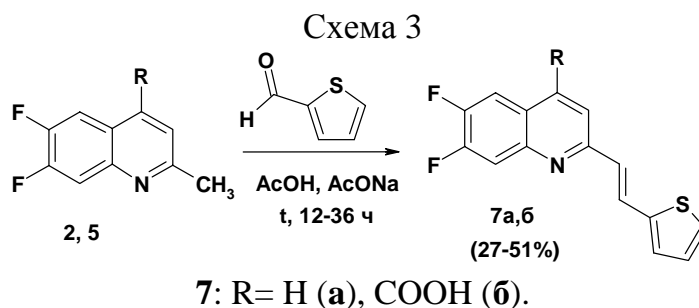
Схема 2



6: R = H (**a**), NO₂ (**б**), OMe (**в**).

В результате реакции изатина **4** с ацетоном в присутствии гидроксида калия образуется 2-метил-6,7-дифторхинолин-4-карбоновая кислота **5**, конденсация которой с ароматическими альдегидами дает стирилхинолины **6а-в**. Следует отметить, что продолжительность реакции для получения метоксипроизводного **6в** наибольшая, вследствие более низкой реакционной способности 4-метоксибензальдегида. Характерные дублеты протонов этиленового фрагмента CH=CH в области 7.30-7.71 и 7.79-7.96 м.д. с КССВ 16.2-16.3 Гц согласуются с его *транс*-конфигурацией.

Принимая во внимание, что тиенил-2-винильные производные 8-ацетоксихинолина являются перспективными веществами для получения π -конъюгированных олигомеров, применяемых в OLED (organic light-emitting diodes, органические светоизлучающие диоды), и свойства этих пуш-пульных сопряженных систем позволяют получать пленки, в работе получены соединения **7a,б** – аналоги хинолинов **3** и **6**, содержащие тиенильный остаток (схема 3). Структуры **7a,б** подтверждены данными ЯМР ^1H и масс-спектров.



Анализ фотофизических свойств соединений **3**, **6**, **7** (табл. 1) показывает, что увеличение цепи сопряжения за счет варьирования заместителя R в арильном фрагменте приводит к смещению полосы испускания в более длинноволновую область, а интенсивность фотолюминесценции метоксипроизводных значительно выше, чем фенил- и нитрофенилпроизводных.

Таблица 1. Данные спектров поглощения и испускания хинолинов **3**, **6**, **7**

Соед.	R	Ar(Het)	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**	Квантовый выход
3a	H	Ph	348, 335	399	51	0.010
3б	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	356	483	127	0.0003
3в	H	4-OMeC ₆ H ₄	356	451	95	0.024
6a	COOH	Ph	352, 340	430	78	0.059
6б	COOH	4-NO ₂ C ₆ H ₄	359	495	136	0.0002
6в	COOH	4-OMeC ₆ H ₄	360	484	124	0.086
7a	H	тиенил-2	360	439	79	0.004
7б	COOH	тиенил-2	363	476	113	0.018

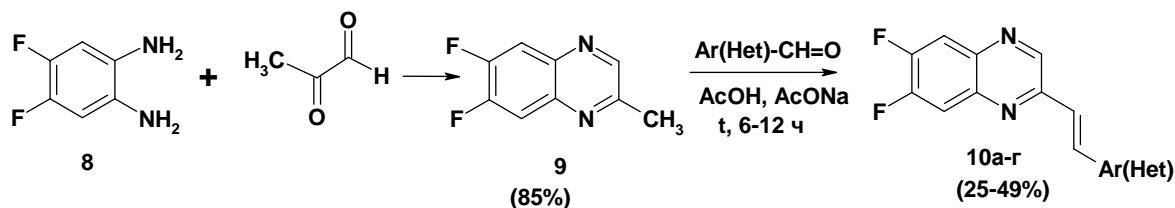
*Возбуждение в области максимума поглощения. ** Стоксов сдвиг, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{фл}} - \lambda_{\text{погл}}$.

При переходе от соединений **3** к их аналогам **6** максимум в спектре испускания смещается в длинноволновую область на 12-33 нм.

2.2. Фторсодержащие производные стирилхиноксалина

Другим типом аналогов 2-стирил-6,7-дифторхинолинов **3**, содержащих электроноакцепторную аза-группу в положении 4, являются 2-стирил-6,7-дифторхиноксалины **10**. В литературе описано получение метилхиноксалина **9** из 4,5-дифтор-о-фенилендиамин и изонитрозоацетона, нами предложено использовать для циклоконденсации пировиноградный альдегид. Конденсацией **9** с ароматическими альдегидами при кипячении в ледяной CH₃COOH в присутствии ацетата натрия были получены новые *транс*-2-[арил(гетарил)винил]-6,7-дифторхиноксалины **10a-г** (схема 4). В спектрах ЯМР ^1H хиноксалинов **10** проявляется характерный двойной дублет этиленового фрагмента CH=CH в области 7.31-7.76 и 7.92-8.10 м.д. с КССВ 16.3-16.6 Гц наряду с сигналами протонов дифторхиноксалинового и арильного остатков.

Схема 4



10: Ar = фенил (**а**), 4-нитрофенил (**б**), 4-метоксифенил (**в**), Het = тиенил-2 (**г**).

Влияние заместителей в *пара*-положении арильного фрагмента стилрилхиноксалинов **10** на положение максимума в спектрах фотолюминесценции аналогично закономерности, обнаруженной в ряду 2-стилрилхинолинов **3** (табл. 2); наибольший квантовый выход наблюдается в случае метоксипроизводного **10в**.

Таблица 2. Данные спектров поглощения и испускания стилрилхиноксалинов **10**

Соед.	Ar(Het)	$\lambda_{\text{полгл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**	Квантовый выход
10а	Ph	365, 353	425	60	0.050
10б	4-NO ₂ C ₆ H ₄	369	569	200	0.0002
10в	4-OMeC ₆ H ₄	376	493	117	0.186
10г	тиенил-2	378	479	101	0.016

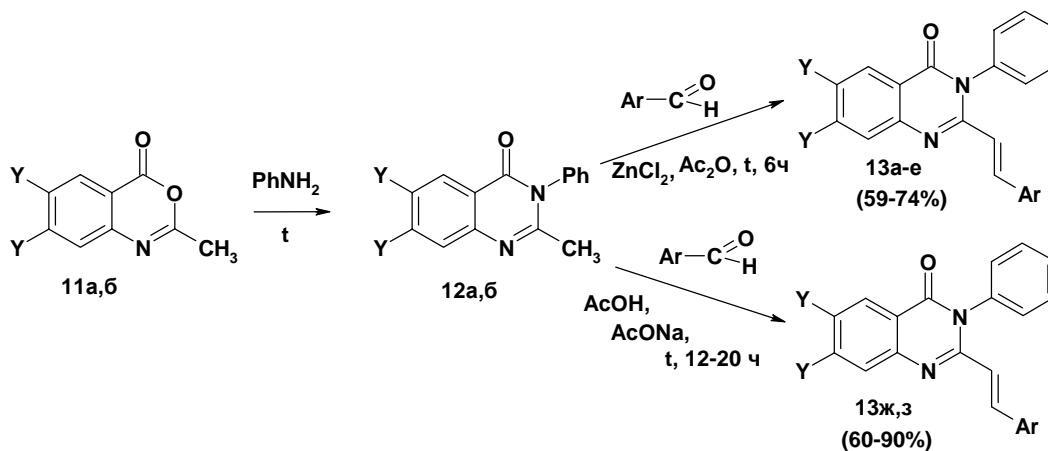
*Возбуждение в области максимума поглощения. ** Стоксов сдвиг, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{фл}} - \lambda_{\text{полгл}}$

При переходе от хинолинов **3** к хиноксалинам **10** максимум в спектре испускания смещается в длинноволновую область на 26-86 нм.

2.3. Производные 2-стилрилхиназолин-4-онов

Конденсацией 2-метил-3-фенил-6,7-дифторхиназолин-4-она **12а** и его нефторированного аналога **12б** с ароматическими альдегидами при нагревании в тетрагидрофуране в присутствии ZnCl₂ и уксусного ангидрида синтезированы новые *транс*-2-арилвинил-3*H*-3-фенилхиназолин-4-оны **13а-е** (схема 5). Для получения соединений **13ж,з** более действенным приемом оказалось проведение конденсации в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия.

Схема 5



11, 12: Y = F (**а**), H (**б**).

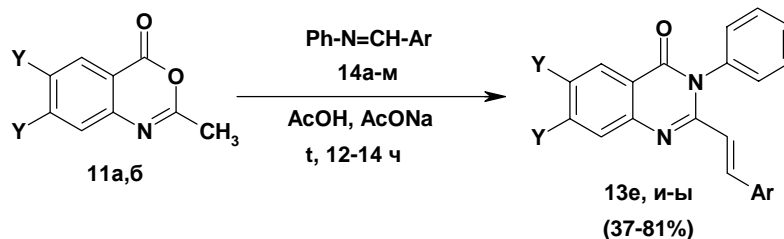
13: Ar = 2-гидроксифенил, Y = F (**а**), H (**в**); Ar = 4-нитрофенил, Y = F (**б**), H (**д**);

Ar = 2-гидрокси-4-нитрофенил, Y = H (**г**); Ar = фенил, Y = H (**е**);

Ar = 4-цианфенил (**ж**), Y = H; Ar = 4-трифторметилфенил, Y = H (**з**).

Поскольку конденсацией 2-метилхиназолинонов **12а,б** с рядом ароматических альдегидов в указанных выше условиях не удалось получить 2-стирилзамещенные хиназолиноны **13и-ы**, в работе предложен альтернативный подход к их синтезу, основанный на взаимодействии 2-метил-3,1-бензоксазин-4-онов **11а,б** с бензилиден-фениламинами **14а-м** (схема 6) в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия.

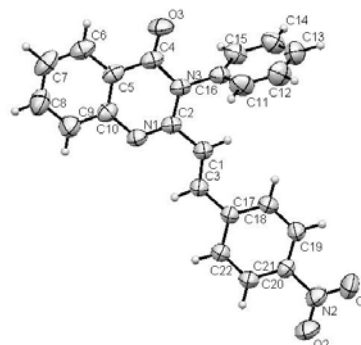
Схема 6



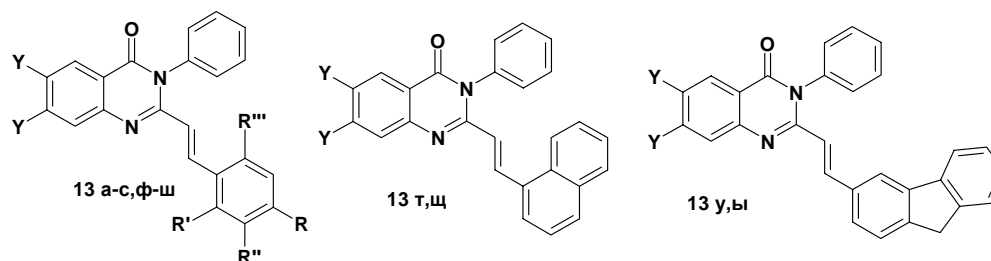
14: Ar = Ph (**а**), 4-OMeC₆H₄ (**б**), 4-FC₆H₄ (**в**), 4-CH₃C(O)OC₆H₄ (**г**), 4-OBuC₆H₄ (**д**), 4-NMe₂C₆H₄ (**е**), 4-EtC₆H₄ (**ж**), 3,4-F₂C₆H₃ (**з**), 3-OEt-4-ОНС₆H₃ (**и**), 3,4,5-F₃C₆H₂ (**к**), 1-нафтил (**л**), флуорен-2-ил (**м**).

13: Ar = фенил, Y = H (**е**), F (**ф**); Ar = 4-метоксифенил, Y = H (**и**), F (**ш**); Ar = 4-фторфенил, Y = H (**к**), F (**ц**); Ar = 4-гидроксифенил, Y = H (**л**); Ar = 4-бутоксифенил, Y = H (**м**); Ar = 4-диметиламинофенил, Y = H (**н**), F (**х**); Ar = 4-этилфенил, Y = H (**о**), F (**ч**); Ar = 3,4-дифторфенил Y = H (**п**); Ar = 3-этоксифенил, Y = H (**р**); Ar = 3,4,5-трифторфенил, Y = H (**с**); Ar = 1-нафтил, Y = H (**т**), F (**ш**); Ar = флуорен-2-ил, Y = H (**у**), F (**ы**).

Оба метода приводят к стирилхинолинонам с *транс*-конфигурацией этиленового фрагмента, что подтверждается спектрами ЯМР ¹H хинолинонов **13** с наличием в них двух дублетов CH=CH фрагмента в области 5.94-6.44 м.д и 7.71-8.68 м.д. с КССВ 15.3-15.6 Гц. Кроме того, структура соединения **13д** доказана рентгеноструктурным анализом (рис. 1).

Рис. 1. Данные РСА для соединения **13д**.

Спектры поглощения и испускания соединений **13** были зарегистрированы в растворе ацетонитрила при комнатной температуре (табл. 3).

Таблица 3. Данные спектров поглощения и испускания хинолинонов **13**

Соед.	Y	R	$\lambda_{\text{полгл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**
1	2	3	4	5	6
13а ¹	F	H	327	398	71
13в ¹	H	H	254	393	139
13б	F	NO ₂	396	521	125

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
13д	H	NO ₂	398	540	142
13ф	F	H	380	445	65
13е	H	H	340	450	110
13ш	F	OCH ₃	384	514	130
13и	H	OCH ₃	330	461	131
13х	F	N(CH ₃) ₂	427	524	97
13н	H	N(CH ₃) ₂	411	521	110
13ч	F	Et	356	460	104
13о	H	Et	300	420	120
13ц	F	F	350	445	85
13к	H	F	333	402	69
13щ	F	нафтил-1	351	426	75
13т	H	нафтил-1	360	463	103
13ы	F	флуорен-2-ил	323	464	141
13у	H	флуорен-2-ил	352	467	115
13г¹	H	NO ₂	232	345	113
13ж	H	CN	298	405	107
13з	H	CF ₃	334	403	69
13л	H	ОН	320	458	138
13м	H	OBu ⁿ	370	470	100
13п	H	F	254	418	136
13р²	H	ОН	259	428	169
13с³	H	F	254	403	146

*Возбуждение в области максимума поглощения.

** Стоксов сдвиг, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{фл}} - \lambda_{\text{погл}}$.

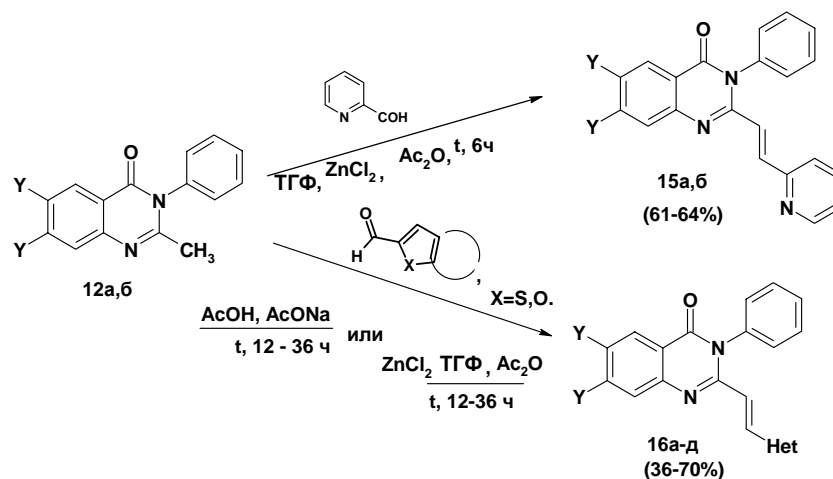
¹R'=OH, ²R''=OEt, ³R'''=R''''=F.

Анализ электронных спектров соединений **13** показал, что наличие атомов фтора в хиназолиновом фрагменте сопровождается батохромным смещением длинноволновой полосы поглощения (ДВПП) на 40 нм (соединения **13е** и **13ф**) (табл. 3). При введении в *para*-положение арильного фрагмента сильной электроноакцепторной (R=NO₂, соединения **13б,д**) или электронодонорной группы (R=NMe₂, соединения **13н**) ДВПП также смещается батохромно. Влияние других заместителей (R = Et, OH, F, OCH₃) проявляется гипсохромным смещением ДВПП.

Замена арильного остатка на различные по своей природе гетероциклические фрагменты, в том числе на π -избыточные тиофеновый и фурановый, а также π -дефицитный пиридиновый, позволяет существенно влиять на свойства дигетарилэтинов **15** и **16**.

Так, конденсацией **12а,б** с пиридин-2-карбоксальдегидом и тиофен-2-карбоксальдегидом при нагревании в ТГФ в присутствии ZnCl₂ и уксусного ангидрида получены *транс*-2-[2-(гетарил-2-ил)винил]-3*H*-3-фенилхиназолин-4-оны **15а,б** и **16в,г** (схема 7). Синтез производных **16а,б,д** достигнут кипячением соединений **12а,б** с соответствующими альдегидами при катализе системой уксусная кислота/ацетат натрия или хлористым цинком. Структура дигетарилэтинов **15а,б** и **16а-д** подтверждена данными ЯМР ¹H и масс-спектров.

Схема 7



12, 15: Y = H (**а**), F (**б**).

16: Het = тиенил-2, Y = H (**а**), F (**б**); фурил-2, Y = H (**в**), F (**г**); тионафтен-2-ил (**д**).

Отметим, что замена метоксифенильного фрагмента на π -дефицитный пиридинильный остаток (соединения **15**) приводит к синему сдвигу в спектре эмиссии. Интересно, что введение π -избыточного тиофенового фрагмента в соединениях **16а**, **16б** также приводит к синему сдвигу в эмиссионном спектре, причем для нефторированного аналога **16а** наблюдается более существенный сдвиг. Производные содержащие 2-тиенилвинильный заместитель **16а,б** испускают в более коротковолновой области, чем 2-пиридинильные **15а,б** и тионафтенный **16д** (табл. 4).

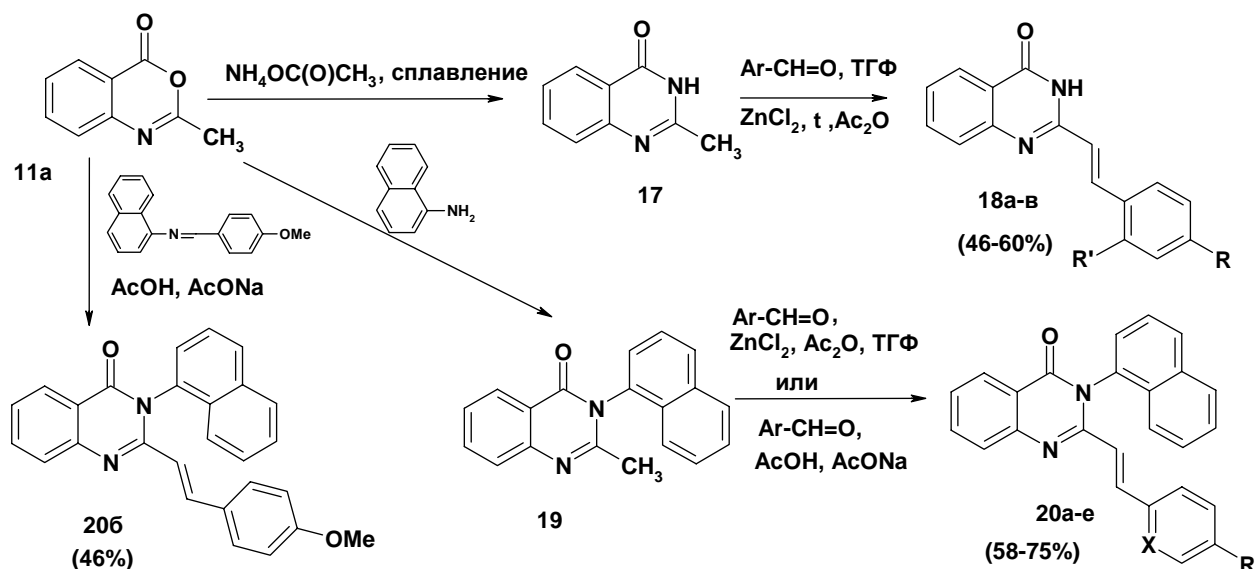
Таблица 4. Данные спектров поглощения и испускания
2-(гетерил)винил-3-фенилхиназолинонов **15**, **16**

Соед.	Y	Het	$\lambda_{\text{полгл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**
15а	F	Py	336	445	109
15б	H	Py	330	427	97
16а	H	тиенил-2	325	403	78
16б	F	тиенил-2	350	379	29
16в	H	фурил-2	348	426	78
16г	F	фурил-2	351	500	149
16д	H	тионафтен-2-ил	357	480	123

*Возбуждение в области максимума поглощения. ** Стоксов сдвиг, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{фл}} - \lambda_{\text{полгл}}$

Для выявления влияний заместителей в положении 3 на фотолюминесценцию синтезированы 3*H*-производные стирилхиназолинов **18а-в**, 3-нафтил-2-стирилхиназолиноны **20а-е** и 3-(2-пиридинил)производные **22а-ж** (схема 8). 3-Нафтил-производные **20а-е** обладают более длинной по сравнению с 3-фенил-2-стирилхиназолинонами **13** цепью сопряжения, а 3-(2-пиридинил)производные **22а-е** (изомеры соединений **13**) содержат акцепторную группировку в положении 3 и дополнительный центр для комплексообразования. Стирилпроизводные **18а-в**, **20а,в-д** получены конденсацией хиназолинонов **17**, **19** с соответствующими ароматическими альдегидами с хлоридом цинка в ТГФ в присутствии уксусного ангидрида. Для получения *para*-метоксипроизводного **20б** использована хемоселективная реакция бензоксаинона **11б** с (бензилиден)нафтиламином (схема 8). *транс*-2-[2-(Пиридин-2-ил)винил]-3*H*-3-нафтилхиназолин-4-он **20е** получен конденсацией **19** с пиридин-2-карбоксальдегидом в присутствии ацетата натрия.

Схема 8



18: $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}=\text{H}$ (a), NO_2 (б), $\text{R}'=\text{OH}$, $\text{R}=\text{H}$ (в).

20: $\text{X}=\text{CH}$, $\text{R}=\text{H}$ (a), OCH_3 (б), NO_2 (в), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (г); $\text{X}=\text{C}-\text{OH}$, $\text{R}=\text{H}$ (д); $\text{X}=\text{N}$, $\text{R}=\text{H}$ (е).

Для соединения **20в** получены данные РСА (рис. 2). Молекулярная упаковка соединения – сетчато-паркетная (рис. 3), что, очевидно, определяется требованием копланарности ароматических систем в укладке, тем не менее, укороченные π - π контакты в молекулярной упаковке отсутствуют.

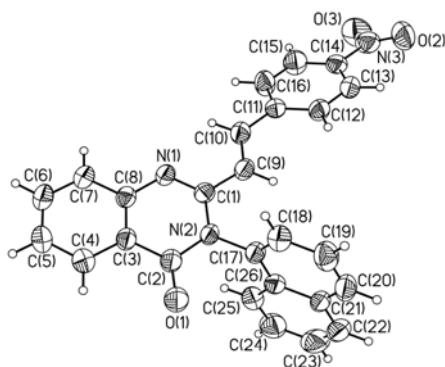


Рис. 2. Строение соединения **20в**.

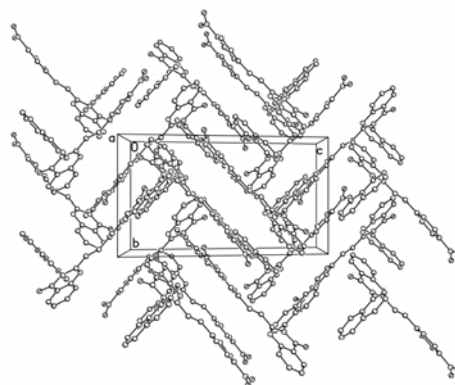
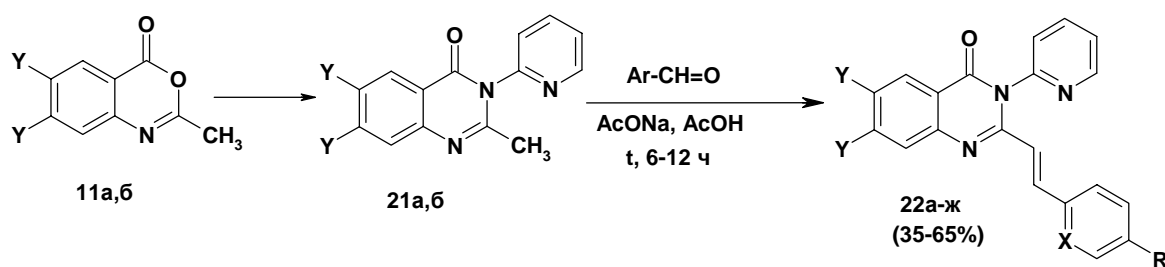


Рис. 3. Фрагмент молекулярной упаковки соединения **20в**.

Конденсацию 3-пиридил-2-метил-3*H*-хиназолин-4-онов **21a,б** с ароматическими альдегидами проводили при нагревании в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия, при этом хиназолиноны **22a-ж** образуются с хорошими выходами (схема 9).

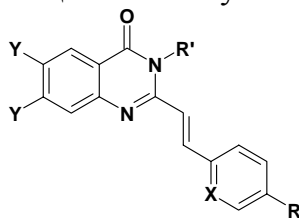
Схема 9



11, 21: $\text{Y}=\text{H}$ (a), F (б); **22:** $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{CH}$, $\text{R}=\text{H}$ (a), OCH_3 (б), NO_2 (в), $\text{X}=\text{CH}-\text{OH}$, $\text{R}=\text{H}$ (г); $\text{Y}=\text{F}$, $\text{X}=\text{CH}$, $\text{R}=\text{H}$ (д), $\text{R}=\text{OCH}_3$ (е), NO_2 (ж).

Замена атома водорода в положении 3 на фенильный или нафтильный заместитель, как и введение в *para*-положение арильного фрагмента сильной электроакцепторной ($R=NO_2$) или электронодонорной группы ($R=NMe_2$) приводит к батохромному смещению ДВПИ на 30 и 55 нм соответственно (табл. 5). Максимум испускания при замене фенильного остатка в положении 3 на пиридинильный изменяется незначительно. Введение атомов фтора в бензольное кольцо соединения **22д** сопровождается смещением максимума испускания в коротковолновую область относительно 3-фенильного аналога **13е**. Замещение фенильного остатка в положении 3 на 2-пиридинильный (соед. **13ш**, **22е**) приводит к синему сдвигу в спектре эмиссии.

Таблица 5. Данные спектров поглощения и испускания хиназолинонов **18**, **20**, **22**



Соед.	R'	Y	X	R	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**
18a	H	H	H	H	310	411	101
18б	H	H	H	NO ₂	380	542	162
18в	H	H	C-OH	H	334	428	94
20a	1-нафтил	H	H	H	365	465	100
20б	1-нафтил	H	H	OCH ₃	307	423	116
20в	1-нафтил	H	H	NO ₂	377	534	157
20г	1-нафтил	H	H	N(CH ₃) ₂	425	521	96
20д	1-нафтил	H	C-OH	H	351	-	-
20е	1-нафтил	H	N	H	327	391	64
22a	2-Ру	H	H	H	334	414	80
22б	2-Ру	H	H	OCH ₃	349	480	131
22в	2-Ру	H	H	NO ₂	372	530	158
22г	2-Ру	H	C-OH	H	334	-	-
22д	2-Ру	F	H	H	347	414	67
22е	2-Ру	F	H	OCH ₃	350	461	111
22ж	2-Ру	F	H	NO ₂	347	497	150

*Возбуждение в области максимума поглощения. ** Стоксов сдвиг, $\Delta\lambda=\lambda_{\text{фл}}-\lambda_{\text{погл}}$.

Проанализировав влияние различных факторов на фотофизические свойства стирилхиназолинов, показано, что эмиссионный максимум уменьшается в следующем ряду: 4-нитрофенил > 4-метоксифенил > 2-тиенил > 2-пиридинил как для фторсодержащих, так и для нефторированных хиназолинонов (табл. 6, рис. 4).

Соединение **22б** имеет максимальное значение квантового выхода (0.013) в ацетонитриле; в растворе ТГФ значения квантового выхода увеличиваются (от 0.01 до 0.09 для **15a** и от 0.004 до 0.05 для **16a**).

В целом, достаточно низкая интенсивность люминесценции стирилпроизводных гетероциклов в растворах связана с *транс-цис*-изомеризацией, поскольку *цис*-изомер не обладает люминесценцией. В пленках или твердом состоянии квантовый выход может увеличиваться на несколько порядков. На примере стирилпроизводного **16г** с помощью УФ спектроскопии было показано изменение спектра поглощения во времени, что, вероятно, связано с *транс-цис*-изомеризацией и является причиной снижения интенсивности испускания при стоянии раствора.

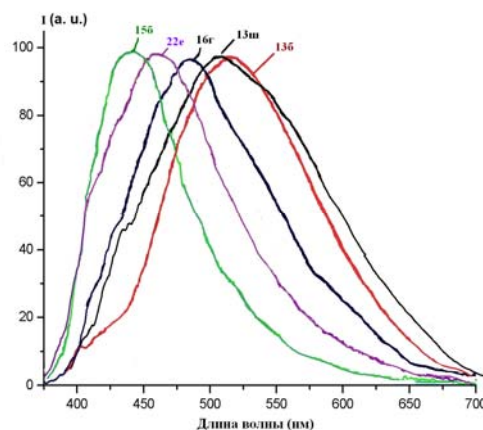


Рис. 4. Спектры испускания дифторхиназолинонов **13б,ш, 15б, 16г, 22е** в ацетонитриле.

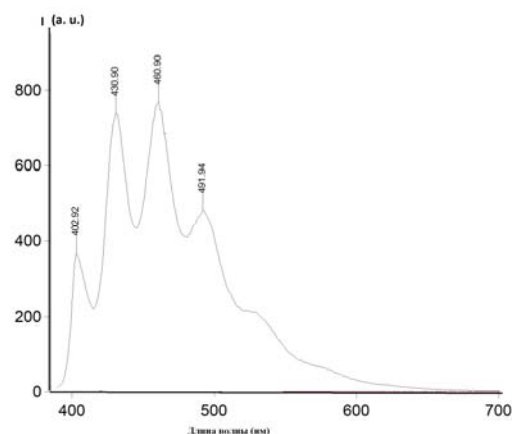


Рис. 5. Спектр эмиссии 6,7-дифтор-2-[2-(пиридил-2-ил)винил]-3-фенил-3H-хиназолин-4-она **15б** при T = 77 K в 2-метилтетрагидрофуране.

Анализ спектров флуоресценции хиназолинонов **13, 15, 16, 22** при 77 K показывает, что при низкой температуре интенсивность люминесценции значительно увеличивается (табл. 6, рис. 5), это связано с подавлением (E)-(Z)-изомеризации. В большинстве случаев спектр эмиссии при низкой температуре (рис. 5) сильно отличается от спектра испускания при 293 K и имеет несколько максимумов.

Таблица 6. Данные спектров поглощения и испускания хиназолин-4-онов **13, 15, 16, 22** в 2-метилтетрагидрофуране при 293 K и 77 K

Соед.	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$ (нм), I (а.е) при 293 K	$\lambda_{\text{фл}}$ (нм), I (а.е) при 77 K
13и	369	482 (0.2)	450 (209), 481 (209), 516 (118), 551 (47)
13д	396	522 (0.1)	522 (298)
13ц	388	480 (4)	420 (342), 448 (639), 480 (569), 516 (298), 560 (103)
13б	396	474 (3)	441 (91), 474 (116), 509 (94), 547 (47)
15а	378	465 (2)	406 (231), 435 (451), 465 (459), 498 (289), 535 (113)
15б	375	461 (2.6)	403 (368), 431 (738)
16а	428	467 (4)	436 (276), 467 (611), 502 (584), 539 (344), 585 (138)
16г	401	499 (1)	436 (127), 465 (268), 499 (261), 534 (162), 582 (68)
22б	390	449 (4)	423 (337), 449 (658), 482 (612), 518 (341), 562 (130)
22е	390	449 (4)	422 (226), 449 (417), 480 (369), 498 (520), 574 (95)

Таким образом, в ряду стирилхиназолинонов имеется возможность настраивания свойств путем варьирования их структуры. Ряд 2-стирил-4-хиназолинонов, а именно соединения, содержащие нитро-, метокси- или диметиламиногруппу в стирильном фрагменте, перспективны для дальнейшего углубленного изучения их фотофизических свойств, особенно в пленках или твердом состоянии, что позволит увеличить квантовый выход на несколько порядков.

3. Координационные соединения на основе бензазинов и их фторсодержащих производных

Преимущества координационных соединений металлов с органическими лигандами как потенциальных электролюминесцентных материалов связаны с возможностью достижения высокой монохромности излучения, а также с увеличением яркости

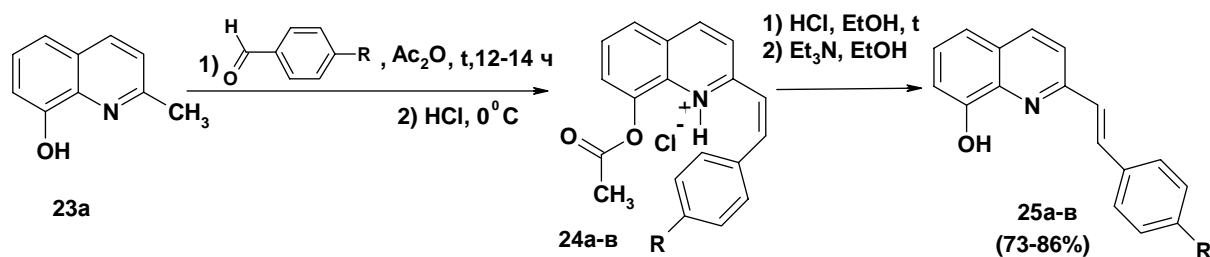
и стабильности при замене «чисто» органических эмиттеров координационными соединениями с оптически неактивными ионами металлов, такими как цинк, алюминий и др. Поскольку металлоорганические координационные соединения считаются одним из наиболее перспективных классов, которые могут быть использованы в структуре OLED, в работе предложены способы модификации стирилбензазинов и их аналогов, позволяющие создавать новые гетероциклические лиганды с N,O- и N,N,O-координационными центрами, а также показана возможность получения металлокомплексов на их основе.

3.1. 8-Гидрокси-2-стирилхинолины и комплексы Zn (II) на их основе

Важнейшее направление модификации стирилбензазинов, позволяющее получить металлохелаты – введение гидроксильной группы в положение 8. Ранее фторпроизводные 2-стирил-8-гидроксихинолинов не были известны.

Синтез 2-стирил-8-гидроксихинолинов **25a-в** осуществляли конденсацией 2-метил-8-оксихинолина **23a** с ароматическими альдегидами в среде уксусного ангидрида с последующим гидролизом ацетоксигруппы (схема 10). Отличительной особенностью этой реакции является то, что она приводит к продуктам с *цис*-конфигурацией, о чем можно судить по сигналам протонов этенового фрагмента соединений **24a-в** в виде двух дублетов в области 7.69-7.90 м.д. с КССВ 7.3-8.0 Гц, однако, при гидриролизе ацетоксипроизводных **24** происходит термическая *цис-транс*-изомеризация с образованием соединений **25**.

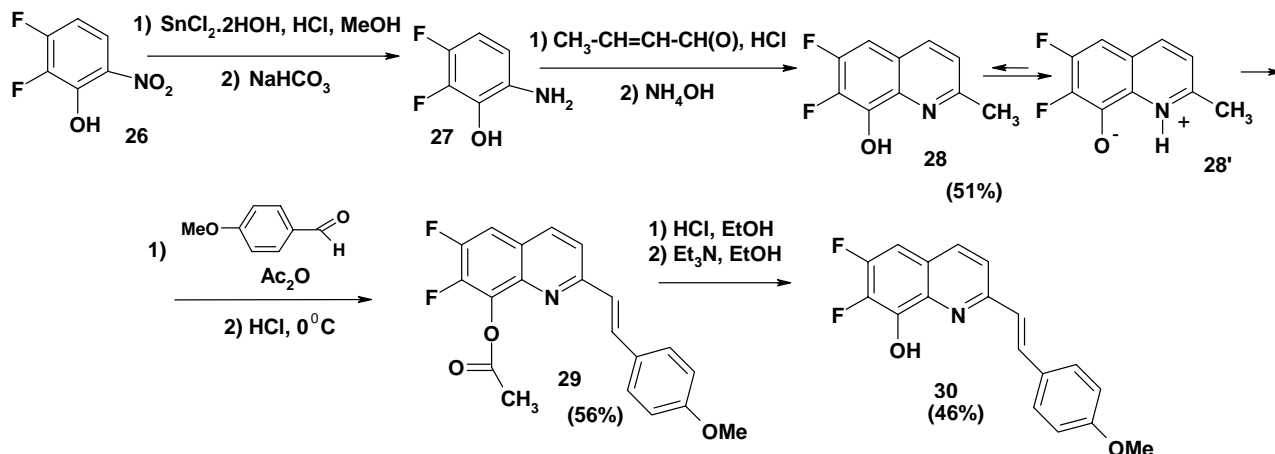
Схема 10



24, 25: R = H (**a**), OCH₃ (**б**), NO₂ (**в**).

2-Метил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолин **28** впервые получен в данной работе из 2,3-дифтор-6-нитрофенола **26** (схема 11) путем восстановления хлоридом олова в соляной кислоте, с последующей конденсацией полученного 2,3-дифтор-6-аминофенола **27** с кротоновым альдегидом в среде соляной кислоты.

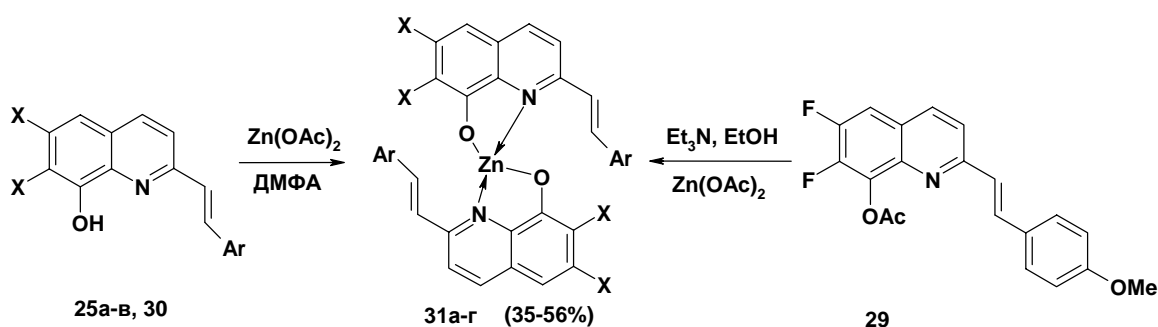
Схема 11



Из хинолина **28** получено ацетоксипроизводное **29**, спектр ЯМР ^1H которого характеризуется дублетами протонов *транс*-этиленового фрагмента при 7.24 и 7.72 м.д с КССВ 16.3 Гц, что соответствует *транс*-конфигурации. Производные **25а-в**, **30** также находятся в *транс*-форме с характерными сигналами протонов $\text{HC}=\text{CH}$ при 7.26-7.62 и 8.01-8.23 м.д. с КССВ 16.1-16.2 Гц. Соединения **25а-в**, **30** охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ИК-спектрами.

Комплексы Zn (II) **31а-г** получены взаимодействием гидроксистирилхинолинов **25а-в**, **30** с ацетатом цинка в соотношении 2:1 при нагревании в диметилформамиде (схема 12). Хелат **31г** получен из ацетоксипроизводного **29** в присутствии триэтиламина.

Схема 12



25, 31: X=H, Ar = фенил (**а**), 4-метоксифенил (**б**), 4-нитрофенил (**в**);
X=F, Ar = 4-метоксифенил (**г**),

В спектрах ЯМР ^1H комплексов **31а-г** отсутствует сигнал ОН-группы, а сигналы протонов H^4 и H^3 пиридинового цикла смещены в слабое поле по сравнению с сигналами соответствующих лигандов **25а-г**, а сигналы протонов бензольного кольца H^5 и H^7 - в сильное поле. В ИК спектрах комплексов **31а-г** отсутствуют полосы при $3340\text{-}3375\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания О-Н) и $1330\text{-}1335\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания О-Н), а также ослаблены полосы при $1229\text{-}1237\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С-ОН) из-за координации кислородного атома с ионом металла.

Комплекс Zn (II) состава лиганд: металл 2:1 получен на основе хинолина **28** при нагревании в ДМФА с ацетатом цинка (схема 13). По данным РСА соединение **32** кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами ДМФА (рис. 6).

Схема 13

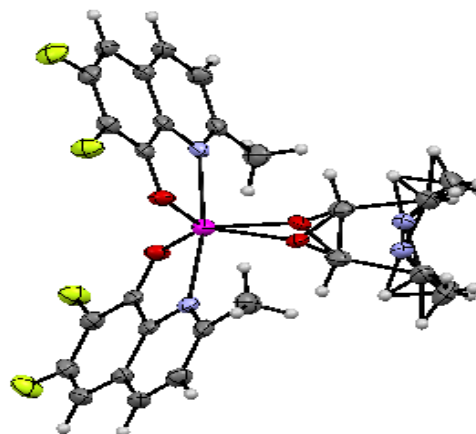
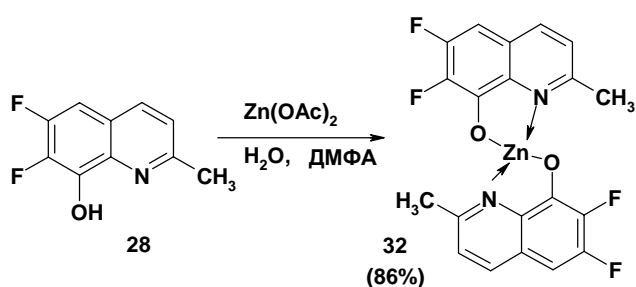
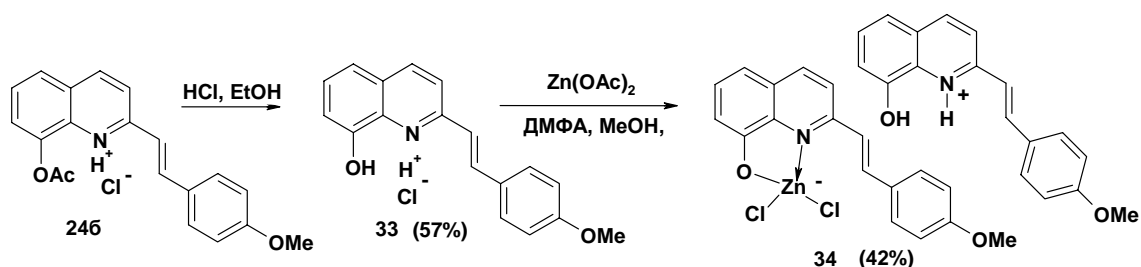
Рис. 6. Строение соединения **32·2НС(О)NMe₂**.

Схема 14



Варьирование условий комплексообразования лигандов с Zn (II) позволило получить из соли **33** в среде диметилформамида с постепенным добавлением ацетата цинка в метаноле комплекс **34** (схема 14), строение которого подтверждено данными РСА (рис. 7)

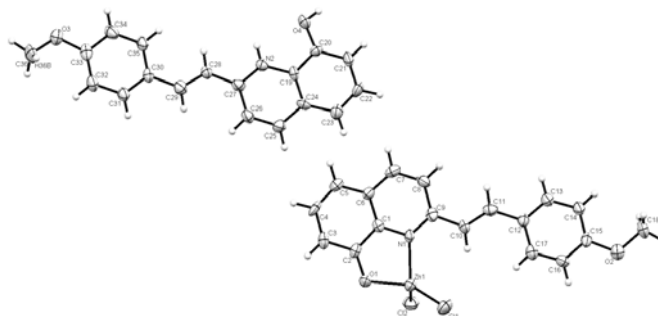
Рис. 7. Структура соединения **34**.

Таблица 7. Данные спектров поглощения и испускания соединений **25**, **30**, **31**, **32**, **34** в ацетонитриле при комнатной температуре

Соед.	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**	Соед.	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**
25a	337 (360)	440	80	31б	435	588	153
25б	320	430	110	31в ¹	460	534	74
25в	357	—	—	31г	420	560	140
30	352	455	103	32	367	522	155
31a	440	592	152	34	337 (436)	598	162
31a ¹	428	602	174				

* Возбуждение в области максимума поглощения. ** Стоксов сдвиг, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{фл}} - \lambda_{\text{погл}}$

¹ Спектр зарегистрирован в растворе ДМФА.

Наличие атома фтора в бензольном кольце комплекса **31г** приводит к смещению максимума испускания в коротковолновую область (табл. 7), для лиганда **30** имеет место длинноволновое смещение по сравнению с нефторированным аналогом **25б**.

3.2. Азометины на основе бензазинов и их Zn (II) комплексы

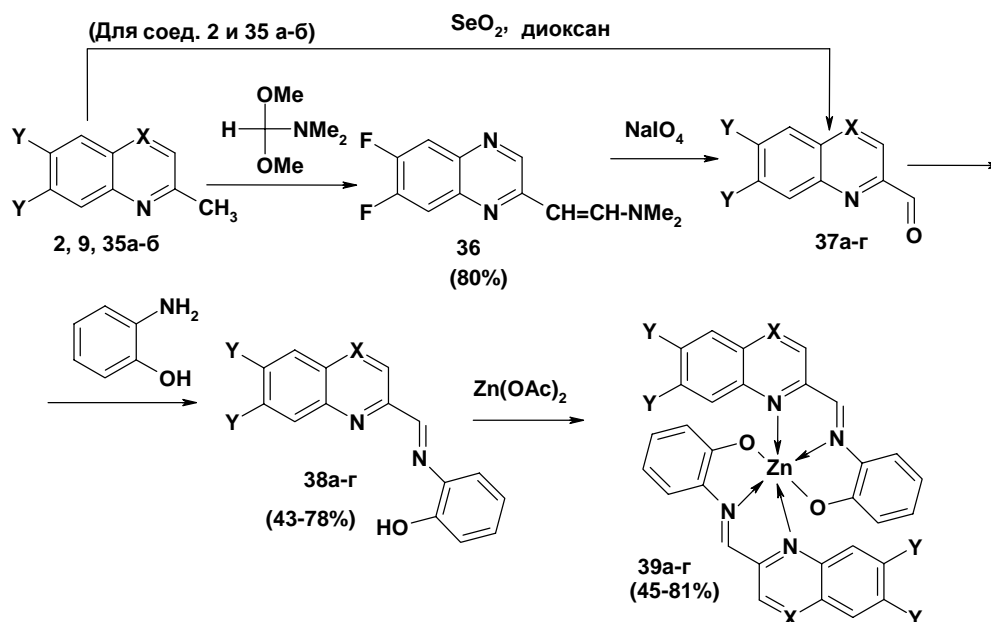
Бензазины, содержащие в положении 2 азометиновый фрагмент, можно рассматривать как аза-аналоги 2-стирилбензазинов, интерес к которым в последнее время возрос в связи с возможностью их применения в качестве материалов для электронных устройств.

2-Формилбензазины **37a-в** успешно образуются при окислении 2-метилпроизводных **2** и **35a-б** диоксидом селена при кипячении в диоксане. Данный способ не позволил получить альдегид **37г** в индивидуальном виде вследствие протекания конденсации образующегося альдегида с непрореагировавшим 2-метилпроизводным **9**. По этой причине для синтеза альдегида **37г** нами выбран метод, основанный на взаимодействии 2-метилхиноксалина **9** с диметилацеталем диметилформамида и окислении полученного интермедиата **36** периодатом натрия. Азометины **38a-г** были синтезированы взаимодействием альдегидов **37a-г** с *орто*-

аминофенолом в кипящем этаноле, последующая обработка соединений **38а-г** ацетатом цинка в этаноле привела к образованию комплексов Zn (II) **39а-г** (схема 15).

В спектре ЯМР ^1H комплексов **39а-г** отсутствует сигнал ОН-группы, для дифторпроизводных **39в,г** наблюдается смещение сигналов протонов H^8 в слабое поле (для нефторированных **39а,б** – в сильное поле) по сравнению с сигналами соответствующих лигандов **38**. Отмечено смещение сигнала группы $\text{CH}=\text{N}$ комплексов **39а-г** в слабое поле, а также смещение сигналов протонов H^6 для **39а-г** и H^3 для **39а,в,г** - в сильное поле по сравнению с сигналами **38а-г**.

Схема 15



35: Y=H, X=CH (**а**), N (**б**); **37-39:** Y=H, X=CH (**а**), N (**б**); Y=F, X=CH (**в**), N (**г**).

Для азометинов **38а-г** и их цинковых комплексов **39а-г** получены спектры поглощения и испускания в 2-метилтетрагидрофуране при пониженной температуре (табл. 8). В этих условиях отмечено смещение максимума в спектрах эмиссии в длинноволновую область при переходе от лиганда к комплексу.

Таблица 8. Данные спектров поглощения и фотолуминесценции азометинов **38** и их Zn (II) комплексов **39** в 2-метилтетрагидрофуране $T = 77\text{ K}$

Соед.	X	Y	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*	Соед.	X	Y	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм*
38а	CH	H	248, 368	—	38в	CH	F	368	—
39а	CH	H	360, 556	651	39в	CH	F	362, 550	616
38б	N	H	378	—	38г	N	F	375	570
39б	N	H	374, 594	—	39г	N	F	534	657

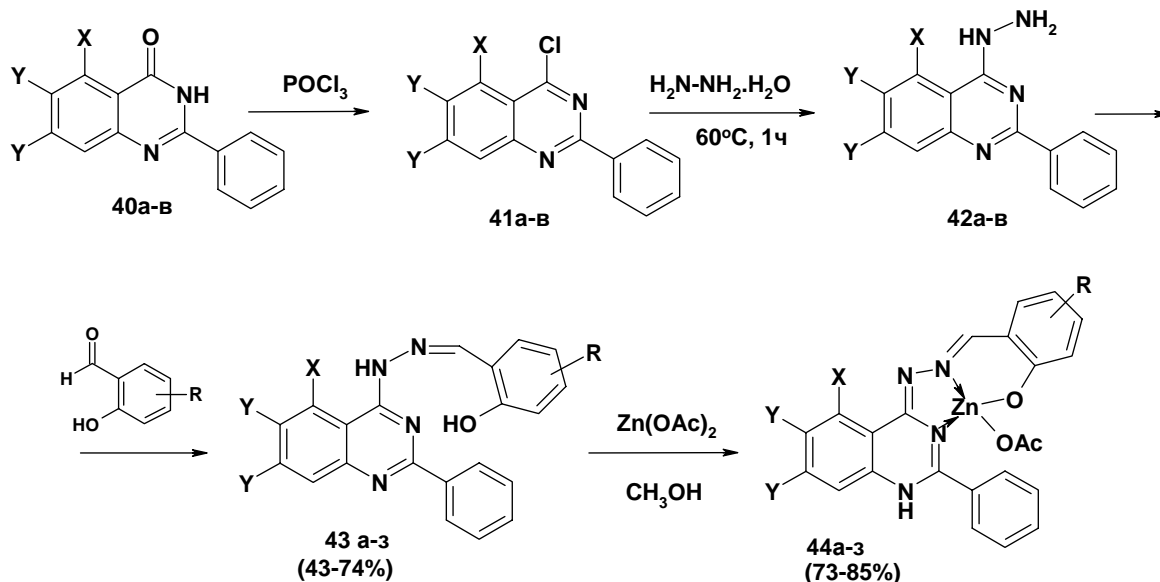
* Возбуждение в области максимума поглощения.

3.3. Хиназолины, содержащие в положении 4 салицилазиновый фрагмент

Осуществлена модификация положения 4 хиназолинов путем введения азиновой группировки, способной к N,N,O-координации металла. Выбор фенильного заместителя в положении 2 обусловлен наличием люминесцентных свойств у 2-фенилхиназолинов, содержащих в положении 4 заместитель с длинной цепью сопряжения.

Обработка хиназолинов **40** хлорокисью фосфора и последующее нуклеофильное замещение галогена в положении 4 позволило получить гидразинопроизводные **42а-в**. Синтез гидразонов **43а-з** осуществляли нагреванием 2-фенил-4-гидразинохиназолина **42а** и его фторсодержащих производных **42б,в** с соответствующими альдегидами в этаноле. Координационные соединения **44а-з** получены взаимодействием гидразонов **43а-з** с ацетатом цинка в метаноле при нагревании (схема 16). По данным ЯМР ^1H и масс-спектров, хелатные соединения имеют состав лиганд:металл 1:1.

Схема 16



40-42: X = F, Y = H (**а**), X = Y = H (**б**); X = H, Y = F (**в**);
43, 44: X = F, Y = H, R = H (**а**), 4-OH (**б**), 3,5-диBr (**в**); X = Y = H, R = H (**г**), 4-OH (**д**), 3,5-диBr (**е**); X = H, Y = F, R = H (**ж**), 5-NO₂ (**з**).

Согласно данным РСА (рис. 8), соединение **44в** кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе в виде координационного полимера с ацетатными мостиками в виде сольвата с двумя молекулами ДМФА. Атом цинка пентакоординирован, тип координации – искаженная тригональная бипирамида, в которой однозарядный хиназолиновый лиганд занимает обе вершины и один из углов основания.

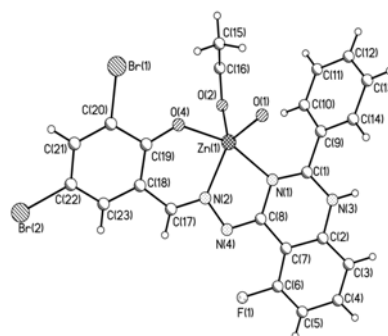


Рис. 8. Координация атома цинка в комплексе **44в**.

Образование комплексов структуры **44** свидетельствует о том, что соединения **43** ведут себя как моноанионные тридентатные лиганды. В комплексах **44** лиганд связан с атомом цинка двумя атомами азота и атомом кислорода с образованием пяти- и шестичленного металлоцикла.

Переход от лигандов **43а-з** к комплексам **44а-з** во всех случаях сопровождается небольшим bathochromным смещением ДВП в спектрах поглощения (табл. 9). В растворе при комнатной температуре соединения **43а-з** и их комплексы **44а-з** проявляют синюю или зеленую фотолюминесценцию с максимумом испускания в области

465-549 нм. Для лигандов **43** переход к комплексам Zn (II) **44** приводит к синему сдвигу максимума полосы эмиссии на 3-41 нм, за исключением гидразона **43д** (табл. 8). Исследование спектров поглощения позволяет заключить, что при переходе от лигандов **43а-з** к комплексам **44а-з** значительно снижается величина Стоксова сдвига и увеличивается квантовый выход. Возрастание интенсивности флуоресценции можно объяснить большей жесткостью системы при образовании металлокомплекса. Следует отметить, что соединения **43а-з** представляют собой новый тип бензациновых лигандов, перспективных для синтеза и других металлохелатов.

Таблица 9. Данные спектров поглощения и испускания гидразонов **43** и их цинковых комплексов **44** в ацетонитриле

Соед.	X	Y	R	$\lambda_{\text{погл.}}$, нм	$\lambda_{\text{фл.}}$, нм*	$\Delta\lambda$, нм**	Квантовый выход
43а	F	H	H	372, 354	530	158	0.003
44а	F	H	H	443, 418, 399	489	46	0.092
43б	F	H	4-ОН	377, 362	490	113	< 0.001
44б	F	H	4-ОН	444, 418, 397	484	40	0.002
43в	F	H	3,5-диBr	375, 359	537	109	0.003
44в	F	H	3,5-диBr	462, 433, 413	510	48	0.01
43г	H	H	H	370, 353	492	122	< 0.001
44г	H	H	H	445, 419, 398	489	44	0.29
43д	H	H	4-ОН	375, 360	465	90	< 0.001
44д	H	H	4-ОН	444, 418, 397	484	40	0.015
43е	H	H	3,5-диBr	374, 358	549	175	0.004
44е	H	H	3,5-диBr	461, 436	508	47	0.027
43ж	H	F	H	371, 356	522	151	< 0.001
44ж	H	F	H	448, 422, 401	491	43	0.21
43з	H	F	5-NO ₂	495, 468, 368	512***	144	0.004
44з	H	F	5-NO ₂	445, 420	485	40	0.025

* Возбуждение в области максимума поглощения. ** Стоксов сдвиг, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{фл.}} - \lambda_{\text{погл.}}$

*** Возбуждение в области 368 нм.

4. Обнаружение нитроароматических соединений с использованием полученных лигандов и металлокомплексов

Полученные лиганды **43** и комплексы **44** являются полиароматическими системами и обладают достаточно интенсивной фотолюминесценцией. В связи с этим они могут быть использованы в качестве эффективных хемосенсоров на нитроароматические соединения. В последнее время обнаружение нитроароматических соединений, которые входят в состав многих высокоэнергетических (взрывчатых) веществ, является одной из задач прикладной химии. Механизм обнаружения нитросоединений люминесцентными хемосенсорами, которые могут быть представлены различными классами органических ароматических и гетероароматических соединений, в том числе и циклическими полиядерными азинами и их металлокомплексами, основан на тушении фотолюминесценции последних вследствие явления переноса энергии от сенсора (донора) к нитросоединению (акцептору) при фотовозбуждении (динамическое тушение) или образовании устойчивого нефлуоресцентного донорно-акцепторного комплекса между сенсором и нитросоединением (статическое тушение). Второй более распространенный механизм тушения возникает при реализации

различных типов нековалентных взаимодействий сенсора с нитросоединением (π - π -, Льюисовых взаимодействий и т.д.)[†].

Флуоресцентное титрование* полученных лигандов **43а,в,г,е,ж** (10^{-6} М) и комплексов **44а,в,г,е,ж** (10^{-6} М) раствором ТАТБ (1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол, $5 \cdot 10^{-4}$ М) выявило тушение флуоресценции при значениях констант (тушения) Штерна-Фольмера 1.0 - $5.0 \cdot 10^4$ М⁻¹ (табл. 10).

Таблица 10. Данные констант Штерна-Фольмера K_a^{SV} соединений **43** и **44**

Соед.	Лиганд 43 , $K_a^{SV} \cdot 10^4$, М ⁻¹	Комплекс 44 , $K_a^{SV} \cdot 10^4$, М ⁻¹	Соед.	Лиганд 43 , $K_a^{SV} \cdot 10^4$, М ⁻¹	Комплекс 44 , $K_a^{SV} \cdot 10^4$, М ⁻¹
а	3.19	3.20	е	3.23	3.69
в	4.55	-	ж	4.15	4.50
г	1.79	3.18			

* Возбуждение в области максимума поглощения.

Аналогично, при титровании лиганда **43а** и комплекса **44а** в растворе ТГФ (10^{-6} М) раствором пикриновой кислоты (ПК, $5 \cdot 10^{-4}$ М) также наблюдается интенсивное тушение флуоресценции с константами тушения Штерна-Фольмера K_a^{SV} **43а** = $2.0 \cdot 10^4$ М⁻¹, K_a^{SV} **44а** = $4.9 \cdot 10^4$ М⁻¹. Наиболее вероятен статический тип тушения, связанный с образованием нефлуоресцентного донорно-акцепторного комплекса между соединениями **43**, **44** и нитроароматическими соединениями. На рис. 9, 10 изображена зависимость снижения интенсивности люминесценции при добавлении ТАТБ к раствору соединения **43г** и **44г**.

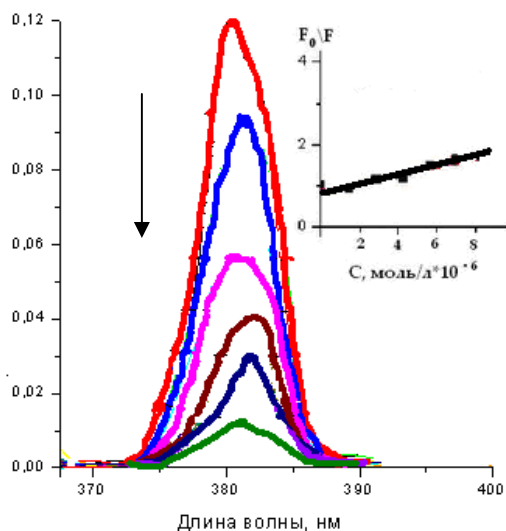


Рис. 9. Тушение флуоресценции лиганда **43г** в растворе ДМСО в присутствии ТАТБ. Шаг титрования: 0, 20, 40, 60, 80, 100 мкл.

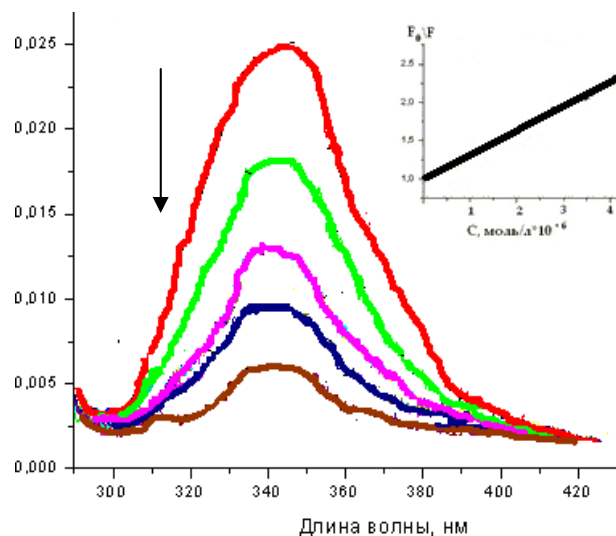


Рис. 10. Тушение флуоресценции комплекса **44г** в растворе ДМСО в присутствии ТАТБ. Шаг титрования: 0, 20, 40, 60, 80 мкл.

Вполне закономерным является повышение значений констант тушения при переходе от лигандов к металлокомплексам в большинстве случаев. С одной стороны, это обусловлено увеличением квантового выхода при переходе от лиганда к металлокомплексу, с другой стороны, при контакте с нитроароматическим соединением (которое несет в своем составе фрагменты оснований Льюиса – атомы кислорода нитро-

[†] Автор благодарит д.х.н. **Г.В. Зырянова** и к.х.н. **Т.А. Цейтлер** за консультации и помощь в проведении флуоресцентного титрования нитроароматических соединений.

групп) может протекать дополнительное координирование нитросоединения по хелатированному металлоцентру, интенсифицирующее тушение флуоресценции. Полученные значения констант тушения лежат в пределах значений, опубликованных в литературе для наиболее известных хемосенсоров нитросоединений, что свидетельствует о перспективности поиска эффективных хемосенсоров нитросоединений в данных рядах.

Поскольку пиридин, хинолин и их азапроизводные широко используются в электролюминесцентных материалах, в перспективе нами рассматривается возможность значительного повышения эффективности и селективности детектирования данных анализов за счет электролюминесцентных методов с применением соединений типа **43, 44**.

Выводы

1. Разработаны методы синтеза широкого ряда фторсодержащих стирилпроизводных хинолина, хиназолина, хиноксалина и их прекурсоров, многие соединения получены и охарактеризованы впервые, в частности:

- впервые получен 2-метил-6,7-дифтор-8-оксихинолин из 2-амино-5,6-дифтор-нитрофенола;
- расширены синтетические возможности построения хиназолинонов путем взаимодействия 2-метил-3,1-бензоксазин-4-онов с бензилиденфенил(нафтил)-аминами.
- осуществлен синтез 6,7-дифторхиноксалин-2-карбоксальдегида и получен азометин и соответствующий цинковый комплекс на его основе.

2. Реализованы способы модификации стирилбензазинов и их аналогов, позволяющие создавать лиганды с N,O- и N,N,O-координацией металла, синтезирован ряд неизвестных ранее цинковых комплексов на их основе.

3. Выявлена возможность настраивания фотофизических свойств стирилбензазинов и лигандов на их основе путем варьирования количества аза-групп, атомов фтора в бензольном ядре, природы заместителя в стирильном фрагменте, а также введения катиона Zn^{2+} .

4. Предложен ряд 2-стирилбензазинов, содержащих нитро-, метокси- или диметиламиногруппу в стирильном фрагменте, перспективных для дальнейшего углубленного изучения фотофизических свойств в пленках или кристаллах и применения в качестве материалов активных слоев.

5. Показана перспективность использования (2-фенилхиназолин-4-ил)гидразонов 2-гидроксibenзальдегидов и комплексов цинка на их основе в качестве эффективных хемосенсоров на нитроароматические соединения.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК

1. Nosova E.V., Stupina T.V., Lipunova G.N., Charushin V.N. Synthesis and fluorescent properties of 2-styryl-6,7-difluoro-8-hydroxyquinoline and its Zn (II) complex // Journal of Fluorine Chemistry. – 2013. – V. 150. – P. 36-38.

2. Nosova E.V., Stupina T.V., Lipunova G.N., Valova M.S., Slepukhin P.A., Charushin V.N. 3-Phenyl/pyridinyl derivatives of trans-2-(aryl/heteryl)vinyl-3H-quinazolin-4-ones: synthesis and fluorescent properties // International Journal of Organic Chemistry. – 2012. – V. 2, № 1. – P. 56–63.

3. Носова Э.В., Трашахова (Ступина) Т.В., Устюгов В.С., Мочульская Н.Н, Валова М.С., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Фторсодержащие стирилпроизводные хинолина и хиноксалина: синтез и фотофизические свойства // Изв. АН., Сер. хим. – 2011. – № 5. – С. 920–925.

4. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Валова М.С., Слепухин П.А., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Синтез и фотофизические свойства 2-стирилхиназолин-4-онов // Журн. орг. химии. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 748–765.

5. Липунова Г.Н., Носова Э.В., Трашахова (Ступина) Т.В., Чарушин В.Н. Азиниларилэтены: синтез, фотофизические и фотохимические свойства // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 11. – С. 1166–1184.

6. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Слепухин П.А., Валова М.С., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Синтез и фотофизические свойства (2-фенилхиназолин-4-ил)гидразонов 2-гидроксibenзальдегидов и комплексов Zn(II) на их основе // Изв. АН, Сер. хим. – 2011. – № 11. – С. 2302–2307.

7. Носова Э.В., Ступина Т.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Транс-2-[2-(1-нафтил)винил]- и транс-2-[2-(2-флуоренил)винил]-3-фенил-3H-хиназолин-4-оны: синтез и фотофизические свойства // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 61–64.

Другие публикации:

8. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка (II) с (2-фенилхиназолин-4-ил)гидразонами 2-гидроксibenзальдегидов // XII Молодежная конференция по органической химии: Тез. докл. – Суздаль, 2009. – С. 338–339.

9. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Фторсодержащие сопряженные хиназолиновые системы, обладающие люминесцентными свойствами // II международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: Тез. докл. – Пермь, 2010. – С. 357–361.

10. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. 6,7-дифтор-2-метил-3-фенил-3H-хиназолин-4-он в синтезе сопряженных хиназолиновых систем // Конференция «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века»: Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 142.

11. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Фторсодержащие 2-(арил(гетерил)винил)-3-фенил-3H-хиназолин-4-оны, обладающие люминесцентными свойствами // Всероссийская научная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»»: Тез. докл. – Омск, 2010. – С. 369–310.

12. Trashakhova (Stupina) T.V., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N. *Trans*-2-(aryl/heteryl)vinyl-3H-quinazolin-4-ones: synthesis and fluorescent properties // International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry: Abstract. – Yalta, 2010. – С. 204.

13. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Валова М.С., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Синтез и фотофизические свойства 3-фенил(пиридил)производных *транс*-2-арил(гетерил)винил-3H-хиназолин-4-онов // XIV Молодежная конференция по органической химии: Тез. докл. – Екатеринбург, 2011. – С. 504–505.

14. Носова Э.В., Трашахова (Ступина) Т.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. (2-Фенилхиназолин-4-ил)гидразоны 2-гидроксibenзальдегидов и Zn (II) комплексы на их основе: синтез и фотофизические свойства // Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования»: Тез. докл. – Москва, 2011. – С. 104.

15. Трашахова (Ступина) Т.В., Носова Э.В., Устюгов В.С., Валова М.С., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Синтез и фотофизические свойства фторсодержащих производных хинолина и хиноксалина // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – Волгоград, 2011. – С. 614.

16. Trashakhova (Stupina) T.V., Nosova E.V., Malih N.A., Valova M.S., Lipunova G.N., Charushin V.N. Synthesis and photophysical properties of 2-(E)-(Thienyl-2)vinyl derivatives of fluorinated benzazines // International Congress on Organic Chemistry: Abstract. – Kazan, 2011. – P. 192.

17. Ступина Т.В., Малых Н.А., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Синтез и спектральные характеристики 8-гидрокси-6,7-дифтор-2-стирилхинолинов // Всероссийская научная молодежная школа-конференция: Тез. докл. – Омск, 2012. – С. 404.

18. Носова Э.В., Ступина Т.В., Малых Н.А., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. [2-(6,7-дифторхиноксалин-2-илметелен)амино]фенол и координационные соединения на его основе // Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексобразования»: Тез. докл. – Москва, 2012. – С. 254.

19. Малых Н.А., Ступина Т.В., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. *Транс*-2-[2-(1-нафтил)винил] – и *транс*-2-[2-(2-флуоренил)винил] – 3-фенил – 3*H*-хиназолин-4-оны: синтез и фотофизические свойства // Всероссийская конференция «Органический синтез и технология»: Тез. докл. – Екатеринбург, 2012. – С. 57.

20. Носова Э.В., Ступина Т.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н. Стирилбензазины и их фторсодержащие производные: синтез и люминесцентные свойства. // III международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: Тез. докл. – Пермь, 2012. – Т. 1 – С. 237 – 241.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность:

- академику **Чарушину В.Н.** за руководство и постоянную поддержку в выполнении и написании работы, а также за помощь в планировании исследований;

- заведующему кафедрой органической химии академику **Чупахину О.Н.** за постоянное внимание и содействие в выполнении работы;

- директору Химико-технологического института УрФУ член-корреспонденту РАН **Русинову В.Л.** за внимание и содействие в выполнении работы.

Отдельная благодарность за ценные советы и консультации по работе; к.х.н. **Русинову Г.Л.** и д.х.н., проф. **Кожевникову Д.Н.**

- м.н.с. **Валовой М.С.**, к.х.н. **Ковалеву И.С.**, к.х.н. **Ельцову О.С.** и **Штукиной Т.С.** за проведение физико-химических исследований;

- к.х.н. **Слепухину П.А.** за проведение рентгеноструктурных исследований;

- к.х.н. **Баженовой Л.Н.** за проведение элементного анализа;

- сотрудникам ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН к.х.н. **Овчинниковой И.Г.**, к.х.н. **Горбунову Е.Б.**, и м.н.с. **Титовой Ю.А.**, к.х.н. **Кудяковой Ю.С.**, к.х.н. **Дерябиной Т.Г.**

- сотрудникам кафедры органической химии УрФУ.